

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



Reference(5)

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : C08K 13/02 // (C08K 13/02, 3:22, 5:42) (C08K 13/02, 3:30, 5:42)		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/50511
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. August 2000 (31.08.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01117		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 11. Februar 2000 (11.02.00)			
(30) Prioritätsdaten: 199 07 831.9 24. Februar 1999 (24.02.99) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRENNER, Axel [DE/DE]; Schäferstrasse 2a, D-40479 Düsseldorf (DE). KÖHLER, Walter [DE/DE]; Waldenburgerstrasse 40, D-47239 Duisburg (DE). DÖBLER, Martin [DE/DE]; Flotowstrasse 13, D-40593 Düsseldorf (DE).		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).			
(54) Title: FLAME-RESISTANT THERMOPLASTIC MOULDING MATERIAL			
(54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE THERMOPLASTISCHE FORMMASSE			
(57) Abstract			
The invention relates to a flame-resistant thermoplastic moulding material containing an amorphous thermoplastic polymer and a flameproofing agent combined with at least one alkaline-earth sulphate and/or an oxide, each with an average particle size of up to 400 nm.			
(57) Zusammenfassung			
Die Erfindung betrifft eine flammwidrige thermoplastische Formmasse, die ein amorphes thermoplastisches Polymer und ein Flammenschutzmittel in Kombination mit mindestens einem Erdalkalisulfat und/oder einem Oxid mit jeweils einer mittleren Teilchengröße von bis zu 400 nm enthält.			

BEST AVAILABLE COPY

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

### Flammwidrige thermoplastische Formmasse

Die Erfindung betrifft eine flammwidrige thermoplastische Formmasse, die ein  
5 amorphes thermoplastisches Polymer und ein Flammschutzmittel enthält und daraus  
hergestellte flammwidrige Formkörper.

Das Flammverhalten von amorphen thermoplastischen Kunststoffen wie Poly-  
carbonaten spielt insbesondere in Bereichen, in denen bestimmte Brandschutz-  
10 vorschriften eingehalten werden müssen, wie dem Elektro-, Kfz- und Bau- und  
Luftfahrtsektor, eine wichtige Rolle. Als Standard für die Brennbarkeit von festen  
Kunststoffen wird häufig die Brennbarkeitsprüfung UL-94 der Underwriters  
Laboratories, Northbrook, Illinois, USA herangezogen, die sowohl die Nachbrennzeit  
des Kunststoffs nach erfolgter Beflammung als auch die Tendenz zum brennenden  
15 Abtropfen berücksichtigt. Nach der Vorschrift UL-94 werden 12,7 x 1,27 cm große  
Kunststoffproben mit variabler Dicke unter bestimmten Bedingungen beflammt und  
die Nachbrennzeit bestimmt. Die Proben werden mit abnehmender Flammwidrigkeit  
in die UL-94 Brennbarkeitsklassen V0, V1 und V2 eingestuft. Für eine Einstufung  
in die UL-94 Brennbarkeitsklasse V0 darf eine bestimmte Nachbrennzeit nicht  
20 überschritten und zusätzlich ein unter der Probe befindlicher Wattebausch nicht  
durch brennend abtropfende Teile entflammt werden.

Zur Herstellung von flammwidrigen amorphen thermoplastischen Kunststoffen wie  
Polycarbonaten werden Flammschutzmittel eingesetzt. Solche sind allgemein be-  
25 kannt und beispielsweise in B. J. Sutker „Flame retardants“, Ullmann's Encyclopedia  
of Industrial Chemistry, 6. Aufl., 1998 beschrieben.

Es besteht ein Bedarf an Formteilen aus flammwidrigen amorphen thermoplastischen  
Kunststoffen, die auch bei relativ geringen Wandstärken noch die UL-94 Brenn-  
30 barkeitsklasse V0 erfüllen. So läßt sich etwa durch Verwendung möglichst dünn-  
wandiger Polycarbonat-Gehäuse bei elektrischen Geräten Gewicht einsparen. Ferner

besteht ein Bedarf an dünnwandigen Formteilen aus amorphen thermoplastischen Formteilen, die neben hervorragenden Flammsechutzeigenschaften auch transparent sind. Transparente Polycarbonatformteile spielen etwa in Gehäusen und Abdeckplatten für elektrische Geräte sowie auf dem Bausektor für Platten, Fenster und Verkleidungen verschiedenster Art eine Rolle.

Aus der EP 0 531 861 A1 ist bekannt, Polycarbonate mit einem halogenfreien Sulfonsäuresalz aromatischer Aldehyde oder deren Acetalderivaten gegebenenfalls in Kombination mit anorganischen Sulfaten wie Natrium- oder Kaliumsulfat als Flammsechutzmittel auszurüsten. Durch Verwendung dieser Flammsechutzmittel läßt sich die UL-94 Brennbarkeitsklasse V0 für 3,2 mm dicke Polycarbonatprüfkörper erreichen. Prüfkörper mit einer geringeren Dicke erreichen die UL-94 Brennbarkeitsklasse V0 nicht.

Aus der EP 0 362 623 A2 sind ferner flammgeschützte, gut kristallisierende Polyethylenterephthalatformmassen bekannt, die 1 bis 25 Gew.-% Polyalkylphosphonate als Flammsechutzmittel sowie 0,01 bis 10 Gew.-% ultrafeines Bariumsulfat in Kombination mit 0,01 bis 5 Gew.-% fluorierten Polyolefinen als Kristallisationshilfsmittel enthalten. Wegen ihres Gehalts an fluorierten Polyolefinen lassen sich aus den beschriebenen Polyethylenterephthalatformmassen nur trübe Formteile herstellen.

Nachteilig an den bekannten Flammsechutzmitteln ist, daß sich die UL-94 Brennbarkeitsklasse VO für Polycarbonat nur bei einer Wandstärke des Formteils von 3,2 mm oder dicker erreichen läßt. Ferner neigen die bekannten Flammsechutzmittel zu einer Trübung der thermoplastischen Formmassen und/oder unterliegen häufigen Schwankungen in ihrer flammhemmenden Wirkung. Nachteilig ist ferner, daß die Flammsechutzwirkung von mit bekannten Flammsechutzmitteln ausgerüsteten Formteilen durch das Recyclingverfahren häufig stark beeinträchtigt wird. Die durch Schreddern und nochmaliges Verspitzen von Ausschußware zu Recyclingformteilen weisen daher häufig ein wesentlich schlechteres Flammverhalten auf als die

ursprünglichen Formteile. Darüber hinaus erfahren eine Reihe von bekannten Flammenschutzmitteln durch die Gegenwart von Entformungsmitteln wie Glycerinmonostearat (GMS) oder Pentaeryttritetraestearat (PETS) empfindliche Einbußen in ihrer Wirksamkeit. Häufig erfordern bekannte Flammenschutzmittel zur Entfaltung  
5 ihrer Wirkung die Verwendung zusätzlicher Umesterungskatalysatoren, welche zu unerwünschten Veränderungen in den Eigenschaften des Kunststoffes führen können.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, amorphe thermoplastische Formmassen, insbesondere solche aus Polycarbonat, mit verbessertem Flammverhalten bereitzustellen. Die Formmassen sollen auch bei Wandstärken von weniger als 3,2 mm noch  
10 die UL-94 Brennbarkeitsklasse V0 erreichen. Dies soll nach Möglichkeit ohne Verschlechterung der Transparenz und der mechanischen Eigenschaften der Formmassen erfolgen. Ferner sollen die Formmassen auch noch als Recyclat den gewünschten Flammenschutz bieten. Der Flammenschutz soll ferner nicht durch die Verwendung von  
15 Entformungsmitteln wie GMS oder PETS beeinträchtigt werden. Ferner sollen die Formmassen ohne Verwendung zusätzlicher, zu unerwünschten Veränderungen in den Eigenschaften führenden Umesterungskatalysatoren herstellbar sein.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine thermoplastische Formmasse  
20 gelöst, die ein amorphes thermoplastisches Polymer und ein Flammenschutzmittel in Kombination mit einem Erdalkalisulfat und/oder einem Oxid mit jeweils einer mittleren Teilchengröße von bis zu 400 nm enthält. Die erfindungsgemäß verwendeten Erdalkalisulfate und Oxide mit einer mittleren Teilchengröße von bis zu  
400 nm werden im folgenden auch als "nanoteilige" oder "ultrafeine" Erdalkalisulfate  
25 und Oxide bezeichnet.

Insbesondere umfaßt die ein amorphes thermoplastisches Polymer enthaltende Formmasse als Flammenschutzmittel ein Gemisch aus einem bekannten Flamm-  
schutzmittel, ausgewählt aus Sulfonsäuresalzen, Sulfonamidsäuresalzen, organischen  
30 Phosphaten und deren Salzen, halogenierten Benzoessäureestersalzen und Hexafluoro-

aluminaten und einem Erdalkalisulfat und/oder einem Oxid mit jeweils einer mittleren Teilchengröße von bis zu 400 nm.

5 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäße Formmasse ferner einen fluorierten Kohlenwasserstoff wie Polytetrafluorethylen.

10 Dabei wurde überraschenderweise gefunden, daß man durch Zusatz von nanoteiligen Erdalkalisulfaten und/oder Oxiden zusätzlich zu den bekannten Flammschutzmitteln flammwidrige thermoplastische Formmassen mit einem überaus günstigen Eigenschaftsprofil herstellen kann. So erreichen die erfindungsgemäßen Formteile selbst noch bei einer Wandstärke von 0,8 mm die UL-94 Brennbarkeitsklasse V0 und bestehen den UL-94 5V-Stabtest gemäß Underwriters Laboratories bis zu einer Dicke von 2,8 mm.

15 Durch den Einsatz von nanoteiligen Erdalkalisulfaten und/oder Oxiden kann die zur Erzielung einer bestimmten Flammschutzwirkung erforderliche Menge an bekannten Flammschutzmitteln reduziert werden. Dies bedeutet, daß durch den Einsatz von nanoteiligen Erdalkalisulfaten und/oder Oxiden bei gleicher Flammschutzwirkung weniger Flammschutzmittel eingesetzt werden muß.

20 Durch Zusatz von nanoteiligen Erdalkalisulfaten und/oder nanoteiligen Oxiden läßt sich die Flammschutzwirkung von bekannten Flammschutzmitteln deutlich verbessern, obwohl die beiden erstgenannten Verbindungsklassen allein keine flammhemmende Wirkung besitzen. Dies bedeutet, daß die Kombination von bekannten Flammschutzmittel und nanoteiligen Erdalkalisulfaten/Oxiden eine synergistische Wirkung hinsichtlich der flammhemmenden Eigenschaften der thermoplastischen Formmassen entfaltet.

25 Die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen werden durch die Gegenwart von nanoteiligen Erdalkalisulfaten und/oder Oxiden nicht nachteilig beeinflußt und sind selbst nach dem Recyklieren der

30

Formmassen gut. So zeichnen sich die erfindungsgemäßen Formmassen sowohl vor und nach dem Recyklieren beispielsweise durch eine hohe Kerbschlagzähigkeit nach ISO 180-4a aus.

5 Ein wesentlicher Vorteil der Erfindung liegt ferner darin, daß die Formteile auch hochtransparent hergestellt werden können. Dies ist insbesondere bei auf dem Bau-sektor verwendeten Kunststoffformteilen wie Kunststoffenstern sowie bei Gehäusen und Abdeckplatten von elektrischen Geräten von Bedeutung. Für die erfindungs-gemäßen transparenten Formteile läßt sich die UL-94-Brennbarkeitsklasse V0 bis zu  
10 einer Wandstärke von 2,4 mm erreichen. Ferner weisen Regenerate von Formteilen, die mit den hier beschriebenen Zusätzen ausgerüstet wurden, immer noch eine hohe Flammfestigkeit und eine niedrige Tendenz zum brennenden Abtropfen auf.

In Formmassen, die zur Herstellung von transparenten Formteilen bestimmt sind,  
15 weisen die verwendeten Erdalkalisulfate und/oder Oxide vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von weniger als etwa 100 nm, noch bevorzugter von etwa 5 bis 40 nm auf. Die Teilchengröße kann beispielsweise durch Ultrazentrifugation nach Langer, H. „Particle and particle size characterization“, Bd. 12, S.148, 1995 bestimmt werden.

20 Erfindungsgemäß einsetzbare Erdalkalisulfate sind beispielsweise Magnesiumsulfat, Calciumsulfat, Strontiumsulfat und Bariumsulfat. Es können auch Mischungen von verschiedenen Erdalkalisulfaten eingesetzt werden.

25 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird nanoteiliges Bariumsulfat verwendet. Dieses kann beispielsweise wie in der EP 335 159 A1 beschrieben durch Vereinigen von getrennten wäßrigen Lösungen, die jeweils äquimolare Mengen Barium- bzw. Sulfationen enthalten, etwa durch Vereinigen äquimolarer Bariumchlorid- und Natriumsulfatlösungen, und an-  
30 schließendes Abtrennen des Präzipitats hergestellt werden. Um eine Primär Korngröße von weniger als 0,1 µm zu erhalten, werden die jeweiligen wäßrigen Lösungen

kontinuierlich jeweils in Tropfenform einer mittleren Tropfengröße von weniger als etwa 0,5 µl rasch zusammengebracht und die Fällung in einem Gesamtvolumen von weniger als etwa 1 µl rasch und vollständig herbeigeführt.

5 Als Oxide können sämtliche Oxide verwendet werden, die mit einer mittleren Teilchengröße von bis zu etwa 400 nm herstellbar sind. Insbesondere sind dies solche der Gruppen 2b, 3a, 3b, 4a, 4b und 8b des Periodensystems sowie Oxide der Lanthaniden und Actiniden. Erfindungsgemäß bevorzugte Oxide sind GeO<sub>2</sub>, PbO, PbO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO, SnO<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es können auch Mischungen aus verschiedenen Oxiden eingesetzt  
10 werden.

Die Menge der Erdalkalisulfate und/oder Oxide in der Formmasse kann in weiten Grenzen variiert werden. Oberhalb von 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht  
15 der Formmasse, treten jedoch unerwünschte Veränderungen der physikalischen Eigenschaften der Formmassen auf, während bei Zusatzmengen unter 0,0005 Gew.-% keine nennenswerte flammschutzverstärkende Wirkung eintritt. Da die flammschutzverstärkende Wirkung bereits mit sehr geringen Zusatzmengen erreicht wird, werden die Erdalkalisulfate und/oder Oxide vorzugsweise in Mengen von  
20 0,001 bis 5,0 Gew.-% und noch bevorzugter 0,01 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, eingesetzt.

Die synergistische Wirkung der nanoteiligen Erdalkalisulfate und/oder Oxide hinsichtlich der flammhemmenden Eigenschaften der Formmassen tritt in Verbindung mit einer Vielzahl von bekannten Flammschutzmitteln auf. Hierzu zählen  
25 sowohl halogenhaltige als auch halogenfreie Verbindungen. Geeignete Halogenverbindungen sind organische Fluor-, Chlor- und/oder Bromverbindungen, die bei der Herstellung und Verarbeitung der erfindungsgemäßen Formmassen stabil sind, so daß keine korrosiven Gase freigesetzt werden und deren Wirksamkeit nicht beeinträchtigt wird. Es können auch Mischungen von bekannten Flammschutzmitteln  
30 eingesetzt werden.



Die Menge der eingesetzten Flammenschutzmittel kann in weiten Grenzen variiert werden und hängt in starken Maße von den gewünschten Flammsechutzeigenschaften des Kunststoffes und von der Art des verwendeten Flammsechutzmittels ab. Vorzugs-  
5 weise werden 0,001 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-% Flammsechutzmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, eingesetzt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Flammsechutzmittel sind Sulfonsäuresalze, Sulfonsäureamidsalze, organische Phosphate und deren Salze, halogenierte Benzoe-  
10 säureestersalze und/oder Hexafluoroaluminate.

Besonders geeignete Sulfonsäuresalze sind solche der allgemeinen Formel (I)



15

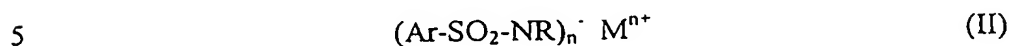
worin

R ein geradkettiger oder verzweigter aliphatischer Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder ein aromatischer Rest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, die ganz oder teilweise halogeniert sein können,  
20

M ein beliebiges Kation und n eine der Valenz von M entsprechende Zahl, ist.

Diese sind etwa in der US 4 239 678 beschrieben. Besonders bevorzugt sind ganz  
25 oder teilweise fluorierte Sulfonsäuresalze der allgemeinen Formel (I). Beispielhaft seien Natrium- oder Kaliumperfluorbutansulfonat, Natrium- oder Kaliumperfluor-  
methansulfonat, Natrium- oder Kalium-2,5-dichlorbenzolsulfonat, Natrium- oder Kalium-2,4,5-trichlorbenzolsulfonat, Natrium- oder Kaliumdiphenylsulfonsulfonat und Natrium- oder Kalium-2-formylbenzolsulfonat genannt. Gemäß einer besonders  
30 bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Kaliumperfluorbutansulfonat als Flammsechutzmittel eingesetzt.

Besonders geeignete Flammenschutzmittel sind ferner die in der US 4 727 101 beschriebenen Sulfonsäureamidsalze der allgemeinen Formel (II)



worin

Ar ein aromatischer Rest und R ein monovalenter aliphatischer Rest ist oder  
10

Ar und R zusammen einen divalenten aromatischen Rest bilden,

M ein beliebiges Kation ist und

15 n der Valenz von M entspricht.

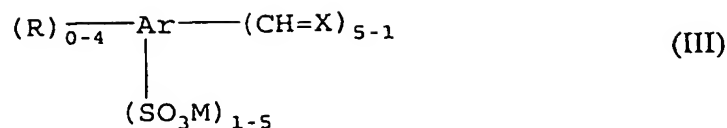
Besonders bevorzugte Sulfonsäureamidsalze sind Natrium- und Kalium-(N-benzol-sulfonyl)-benzolsulfonamid.

20 Als Flammenschutzmittel kommen ferner aromatische Sulfonsäuresalze in Betracht. Insbesondere sind dies die in den US 3 940 366 und US 3 933 734 beschriebenen Metallsalze monomerer oder polymerer aromatischer Sulfonsäuren, die aus der US 3 953 399 bekannten Sulfonsäuresalze monomerer und polymerer aromatischer Carbonsäuren und deren Ester sowie die in den US 3 926 908 und US 4 104 246  
25 beschriebenen Sulfonsäuresalze aromatischer Ketone.

Besonders geeignete aromatische Sulfonsäuresalze sind ferner die in der US 5 356 965 beschriebenen halogenfreien Sulfonsäuresalze aromatischer Aldehyde oder deren Acetalen. Diese sind insbesondere solche der allgemeinen Formel (III):

30

- 9 -



worin

- 5     Ar     ein aromatischer Rest mit 1 bis 4 aromatischen Ringen ist,
- M     für ein Metall der Gruppen 1a, 1b, 2a oder 2b des Periodensystems der  
        Elemente steht,
- 10    R     Wasserstoff, ein halogenfreies C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, ein halogenfreies C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl,  
        ein halogenfreies C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, eine halogenfreie Acylamino- oder eine  
        halogenfreie Acylimino-Gruppe ist und
- X     für Sauerstoff oder eine halogenfreie polyvalente Gruppe der Struktur  
 15    R'-(-O-)<sub>2-6</sub> oder für zwei halogenfreie monovalente R'-O-Reste steht,

wobei

- R'    ein gegebenenfalls verzweigter, halogenfreier C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl- bzw.  
 20    -Alkylen-, halogenfreier C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl- bzw. -Arylen- oder halogen-  
        freier C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl- bzw. -Aralkylen-Rest ist, der gegebenenfalls  
        mehrere Struktureinheiten (III) verbindet.

25    Die erfindungsgemäßen Sulfonsäuresalze leiten sich von aromatischen, Aldehyd-  
        gruppen tragenden Sulfonsäuren ab, die leicht nach bekannten Verfahren,  
        beispielsweise aus den zugrundeliegenden Aldehyden durch Sulfonierung, aus aro-  
        matischen Halogenaldehyden durch Austausch des Halogens gegen die Sulfonat-  
        gruppe oder aus den Sulfonaten durch Formylierung hergestellt werden. Die flamm-  
        schützende Wirkung wird sowohl von den Aldehyden selbst als auch von ihren,  
 30    durch säurekatalysierte Umsetzung mit Alkoholen oder Phenolen unter Wasserab-

- spaltung erhältlichen Acetalderivaten ausgeübt. Bei Verwendung von Monoalkoholen entstehen die acyclischen Acetate mit zwei Resten R' pro Aldehydgruppe; aus Diolen oder ortho-Diphenolen entstehen die einfachen cyclischen Acetate; bei Verwendung von Tri- oder Tetraalkoholen oder -phenolen werden jeweils zwei Aldehydgruppen über den Alkohol- oder Phenolrest miteinander verknüpft. Sind in dem aromatischen Sulfonat mehr als eine Aldehydgruppe enthalten oder im zur Acetalisierung verwendeten Alkohol oder Phenol mehr als zwei Hydroxygruppen, können die entsprechenden Acetate auch oligomerer oder polymerer Art sein.
- Als aldehydgruppenhaltige Sulfonate können beispielsweise folgende Verbindungen in Form ihrer Metallsalze eingesetzt werden: 2-Formylbenzolsulfonsäure, 3-Formylbenzolsulfonsäure, 4-Formylbenzolsulfonsäure, 5-Formyl-2-methylbenzolsulfonsäure, 5-Formyl-2-methoxybenzolsulfonsäure, 5-Formyl-2-hexadecyloxybenzolsulfonsäure, 2-Formylbenzol-1,5-disulfonsäure, 2,4-Diformylbenzolsulfonsäure, 2-Formyl-5-phenylbenzolsulfonsäure, Biphenyl-4'-formyl-4-sulfonsäure, Biphenyl-4,4'-bis-formyl-2,2'-disulfonsäure, 2-Formyl-5-phenylbenzolsulfonsäure, Biphenyl-4'-formyl-4-sulfonsäure, Biphenyl-4,4'-bis-formyl-2,2'-disulfonsäure, 2-Formyl-5-(acetylamino)benzolsulfonsäure oder 2-Formyl-5-(phthalimino)benzolsulfonsäure, oder deren Acetate, die beispielsweise durch Umsetzung der obengenannten Aldehyde mit folgenden Hydroxyverbindungen erhältlich sind: Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Isobutylalkohol, Isopentylalkohol, 2-Ethylhexanol, Benzylalkohol, 2-Phenylethanol, 3-Phenyl-1-propanol, Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butylenglycol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, Neopentylglycol, 2,5-Hexandiol, 2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiol, 2,2-Diethyl-1,3-propandiol, Glycerin, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propandiol, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, Mannit, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Bis-hydroxymethyl-hexahydro-4,7-methanoindan, Brenzcatechin, 1,4-Bis(2-hydroxyethoxy)benzol, 4-tert.-Butylbrenzkatechin, 2,3-Naphthalindiol, 1,8-Naphthalindiol, 2,2'-Dihydroxybiphenyl, 3,4-Dihydroxybiphenyl, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(4-(2-hydroxyethoxy)phenyl)propan oder 2,2-Bis(4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenyl)propan, Glycerin-1-phenylether, Glycerin-1-(nonyl-

phenyl)ether, Glycerin-1-(p-cumylphenyl)ether, 2,2-Bis(4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenyl)propan und Stearylalkohol.

5 Das Metallkation der Sulfonate kann aus den Gruppen 1a,b oder 2a,b des Periodensystems stammen. Insbesondere kommen Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Zink in Betracht. Bevorzugt sind Alkali- und Erdalkalimetalle.

10 Der Anteil der erfindungsgemäßen Sulfonsäuresalze in der thermoplastischen Formmasse kann in weiten Grenzen variiert werden. Oberhalb von 10 Gew.-% treten jedoch unerwünschte Veränderungen der physikalischen Eigenschaften der Formmasse auf, während bei Zusatzmengen unter 0,005 Gew.-% die flammeschützende Wirkung verloren geht. Da die flammeschützende Wirkung bereits mit sehr geringen Zusatzmengen erreicht wird, werden die erfindungsgemäßen Sulfonsäuresalze bevorzugt in Mengen zwischen 5 und 0,01 Gew.-% zugesetzt.

15 Vorzugsweise als Flammenschutzmittel geeignet sind ebenfalls alle üblicherweise hierfür verwendeten Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphinoxide und Derivate von Säuren des Phosphors und Salze von Säuren und Säurederivaten des Phosphors.

20 Bevorzugt werden Derivate (z.B. Ester) von Säuren des Phosphors und deren Salze eingesetzt, wobei Säuren des Phosphors Phosphorsäure, Phosphonsäure, Phosphinsäure, phosphorige Säure, auch jeweils in dehydratisierter Form, einschließt, Salze bevorzugt Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze dieser Säuren sind und auch deren Derivate (beispielsweise teilveresterte Säuren) eingeschlossen sind.

25 Besonders geeignet sind ferner Phosphorsäureestersalze der allgemeinen Formel (IV)



30

worin

M ein beliebiges Metall,

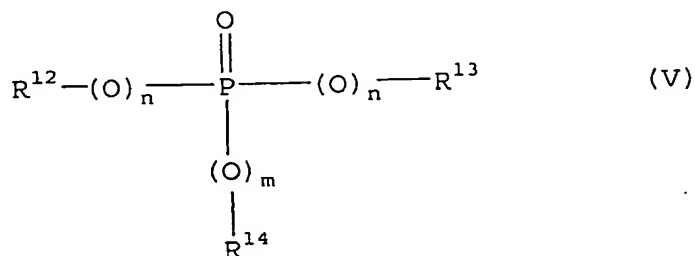
5 R ein geradkettiger oder verzweigter aliphatischer Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder ein aromatischer Rest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, in denen die Wasserstoffatome ganz oder teilweise halogeniert sein können und  $a+b=3$  ist.

10 Bevorzugte Beispiele für solche Verbindungen sind Natrium- oder Kaliummethylphosphonat, Natrium- oder Kalium-(2-phenylethylen)-phosphonat und Lithiumphenylphosphonat.

Weitere bevorzugte organische Phosphorverbindungen sind die in der US 4 495 111 beschriebenen Phosphorsäurehalbesten.

15

Bevorzugte organische Phosphorverbindungen sind ferner solche der allgemeinen Formel (V)



20

in denen

25  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$  und  $\text{R}^{14}$  unabhängig voneinander ein gegebenenfalls halogeniertes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl oder ein gegebenenfalls halogeniertes und/oder alkyliertes  $\text{C}_5$ - oder  $\text{C}_6$ -Cycloalkyl oder ein gegebenenfalls halogeniertes und/oder alkyliertes und/oder aralkyliertes  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ -Aryl und

N und M unabhängig voneinander 0 oder 1 sind.

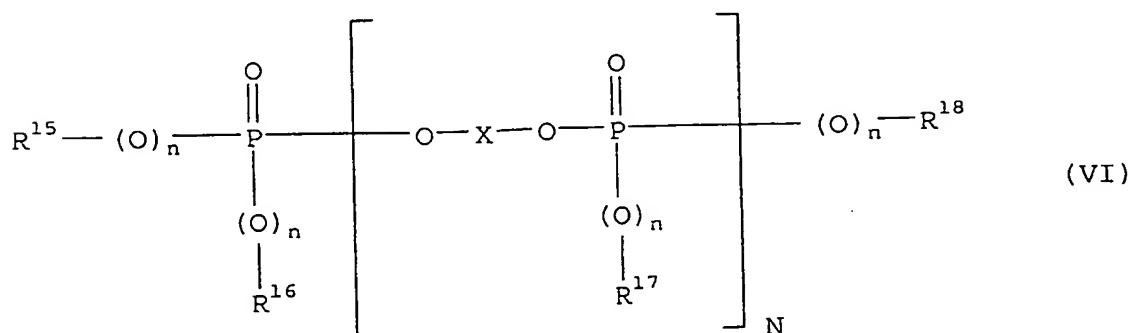
Diese Phosphorverbindungen sind generell bekannt und beispielsweise in Ullmann, "Enzyklopädie der technischen Chemie", Band 18, Seiten 301 ff, 1979 beschrieben.

5 Die aralkylierten Phosphorverbindungen sind beispielsweise in der DE-OS 38 24 356 beschrieben.

Die gegebenenfalls halogenierten und/oder alkylierten und/oder aralkylierten C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Arylreste in Formel (V) sind gegebenenfalls ein oder mehrkernig, einfach oder mehrfach halogeniert und/oder alkyliert und/oder aralkyliert, z.B. Chlorphenyl, Bromphenyl, Pentachlorphenyl, Pentabromphenyl, Phenyl, Kresyl, Isopropylphenyl, benzylsubstituiertes Phenyl und Naphthyl.

15 Erfindungsgemäß einsetzbare Phosphorverbindungen der Formel (V) sind beispielsweise Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropyl-phenyl)phosphat, Tris-(p-benzylphenyl)phosphat, Triphenylphosphinoxid, Methanposphonsäuredimethylester, Methanphosphonsäure-diphenylester und Phenylphosphonsäurediethylester.

Geeignete Flammenschutzmittel sind ferner die in der EP 0 363 608 A beschriebenen oligomeren Phosphorverbindungen der Formel (VI),



worin

5  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl,  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl, vorzugsweise Phenyl,  $C_7$ - $C_{12}$ -Aralkyl, vorzugsweise Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -alkyl,

n unabhängig voneinander 0 oder 1,

10 N 1 bis 5 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten; vorzugsweise abgeleitet von Bisphenol A, Hydrochinon oder Resorcin.

15 Das Molekulargewicht der Phosphorverbindungen der Formel (VI) ist im allgemeinen kleiner 2000 g/Mol., vorzugsweise kleiner 1000 g/Mol.

20 Die gegebenenfalls halogenierten  $C_1$ - $C_8$ -Alkylreste in den Formeln (V) und (VI) können einfach oder mehrfach halogeniert, linear oder verzweigt sein. Beispiele für Alkylreste sind Chlorethyl, 2-Chlorpropyl, 2,3-Dibrompropyl, Butyl, Methyl oder Octyl.

25 Die gegebenenfalls halogenierten und/oder alkylierten  $C_5$ - oder  $C_6$ -Cycloalkylreste in den Formeln (V) und (VI) sind gegebenenfalls einfach bis mehrfach halogenierte und/oder alkylierte  $C_5$ - oder  $C_6$ -Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, 3,3,3-Trimethylcyclohexyl und Perchlorocyclohexyl.

30 Bei Mischungen mehrerer Phosphate der Formel (VI) stellt N einen Mittelwert zwischen 1 und 5 dar. Bevorzugte Flammschutzmittel sind auch Mischungen aus Phosphorverbindungen der Formel (V) und Phosphorverbindungen der Formel (VI).



Geeignete Flammenschutzmittel sind ferner halogenierte Benzoessäuresalze wie Natrium- oder Kaliumpentachlorbenzoat, Natrium- oder Kalium-2,4,6-trichlorbenzoat und Natrium- oder Kalium-2,4-dichlorbenzoat sowie Hexafluoroaluminate wie Natrium- oder Kaliumhexafluoroantimonat.

5

Weiterhin können halogenhaltige Flammenschutzmittel wie chlorierte und bromierte Diphenyle, wie Octachlordiphenyl, Decachlordiphenyl, Octabromdiphenyl, Decabromdiphenyl; chlorierte und bromierte Diphenylether, wie Octa- und Decachlordiphenylether und Octa- und Decabromdiphenylether; chloriertes und bromiertes  
10 Phthalsäureanhydrid und seine Derivate, wie Phthalimide und Bisphthalimide, z.B. Tetrachlor- und Tetrabromphthalsäureanhydrid, Tetrachlor- und Tetrabromphthalimid, N,N'-Ethylen-bis-tetrachlor und N,N'-Ethylen-bis-tetrabromphthalimid, N-Methyltetrachlor- und N-Methyltetrabromphthalimid; chlorierte und bromierte Bisphenole, wie 2,2-Bis(3,5-di-chlor-4-hydroxyphenyl) propan und 2,2-Bis(3,5-di-  
15 brom-4-hydroxyphenyl)propan; 2,2-Bis(3,5-di-chlor-4-hydroxyphenyl)propanoligocarbonat und 2,2-Bis(3,5-di-chlor-4-hydroxyphenyl) propanoligocarbonat mit einem mittleren Polykondensationsgrad ( $M_n$ ) von 2 bis 20. Bromverbindungen werden gegenüber den Chlorverbindungen bevorzugt.

20 Bei bestimmten Anforderungen an den Flammenschutz können die Formmassen zusätzlich fluorierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere fluorierte Polyolefine enthalten. Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß diese in Verbindung mit nanoteiligen Erdalkalisulfaten und/oder nanoteiligen Oxiden und bekannten Flammenschutzmitteln eine synergistische Wirkung hinsichtlich der flammhemmenden Eigenschaften der  
25 thermoplastischen Formmassen entfalten. Die verwendbaren fluorierten Polyolefine sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über  $-30^{\circ}\text{C}$ , in der Regel von über  $100^{\circ}\text{C}$ . Die Fluorgehalte der fluorierten Polyolefine betragen vorzugsweise 65 bis 76 Gew.-%, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%. Der mittlere Teilchendurchmesser  $d_{50}$  der fluorierten Polyolefine beträgt von 0,05 bis 1000  $\mu\text{m}$ ,  
30 vorzugsweise 0,08 bis 20  $\mu\text{m}$ . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine eine Dichte von 1,2 bis 2,3  $\text{g/cm}^3$ . Bevorzugte fluorierte Polyolefine sind Polytetrafluor-

ethylen, Polyvinyliden-fluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Derartige fluorierte Polyolefine sind beispielsweise in Schildknecht „Vinyl- und Related Polymer“, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1962, S. 484-494; Wall „Fluoropolymers“, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc. New York, Band 13, 1970, S. 623-654; „Modern Plastics Encyclopedia“, 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, S. 134 und 774; „Modern Plastics Encyclopedia“, 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, S. 27, 28 und 472 sowie in den US 3 671 487, US 3 723 373 und US 3 838 092 beschrieben.

Die Menge der einzusetzenden fluorierten Kohlenwasserstoffe in der thermoplastischen Formmasse hängt von den gewünschten Materialeigenschaften ab und kann in weiten Grenzen variiert werden. Vorzugsweise beträgt die Menge der fluorierten Polyolefine 0,001 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse.

Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird als fluorierte Kohlenwasserstoff Polytetrafluorethylen eingesetzt. Ein besonders gutes Flammverhalten der Formmasse ohne Verschlechterung der übrigen Materialeigenschaften wird erzielt, wenn Polytetrafluorethylen in einer Menge von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse eingesetzt wird.

Amorphe thermoplastische Polymere im Sinne dieser Erfindung sind sämtliche amorphe Thermoplasten, insbesondere amorphe Polyester und amorphe Polyolefine sowie jeweils deren Copolymere und Polymerblends. Erfindungsgemäß einzusetzende amorphe Polyester sind insbesondere Polycarbonate. Amorphe Polyolefine schließen sowohl offenkettige Polyolefine wie Polypropylen und amorphe Polystyrole als auch Cycloolefinpolymere ein.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Polycarbonate als Polymere eingesetzt. Erfindungsgemäß geeignete Polycarbonate sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Auch eine Mischung der erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate kann verwendet werden. Die Polycarbonate können teilweise oder vollständig durch aromatische Polyestercarbonate ersetzt werden. Die Polycarbonate können auch Polysiloxan-Blöcke enthalten. Deren Herstellung wird beispielsweise in den US 3 821 325, US 3 189 662 und US 3 832 419 beschrieben. Den Polycarbonaten können andere Polymere zugemischt werden, wodurch sogenannte Polymerblends erhalten werden. Beispielsweise können Blends aus den erfindungsgemäß ausgerüsteten Polycarbonaten und ABS-Polymeren oder aus den erfindungsgemäß flammwidrig ausgerüsteten Polycarbonaten und Polyestern wie Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat hergestellt werden.

Die erfindungsgemäß flammwidrig auszurüstenden thermoplastischen Polycarbonate haben mittlere Molekulargewichte  $\bar{M}_w$  von 10.000 bis 200.000 g/Mol., vorzugsweise 15.000 bis 45.000 g/Mol., noch bevorzugter 18.000 bis 35.000 g/Mol., ermittelt durch Messung der relativen Viskosität bei 25°C in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und bei einer Konzentration von 0,5 g pro 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; sie können geradkettig oder verzweigt sein. Derartige thermoplastische Polycarbonate sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar.

Zur Herstellung von Polycarbonaten sei beispielhaft auf H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, auf D.C. Prevorsek, B.T. Debona and Y. Kesten, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960, „Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers“ in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980), auf D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, N. Nouvertne, BAYER AG, „Polycarbonates“ in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, Second Edition, 1988, Seiten 648-718 und schließlich auf U. Grigo, K. Kircher und P.R. Müller „Polycarbonate“ in

Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, Seiten 117-299 verwiesen. Die Herstellung erfolgt vorzugsweise nach dem Phasengrenzflächenverfahren, dem Pyridinverfahren oder dem Schmelzumesterungsverfahren.

5

Als Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Polycarbonaten bevorzugt einzusetzende Verbindungen sind Bisphenole der allgemeinen Formel HO-Z-OH, worin Z ein divalenter organischer Rest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere aromatische Gruppen enthält. Beispiele solcher Verbindungen sind Bisphenole, die zu der Gruppe der Dihydroxydiphenyle, Bis(hydroxyphenyl)alkane, Bis(hydroxyphenyl)cycloalkane, Indanbisphenole, Bis(hydroxyphenyl)sulfide, Bis(hydroxyphenyl)ether, Bis(hydroxyphenyl)sulfone, Bis(hydroxyphenyl)sulfoxide, Bis(hydroxyphenyl)ketone und  $\alpha,\alpha'$ -Bis(hydroxyphenyl)diisopropylbenzole gehören.

15

Bevorzugte Bisphenole, die zu den vorgenannten Verbindungsgruppen gehören, sind Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bis(4-hydroxyphenyl) sulfid, Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon, Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)methan, Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) sulfon, 1,1-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p/m-diisopropylbenzol, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl-ethan, 1,1-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)cyclohexan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3-methylcyclohexan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-4-methylcyclohexan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 2,2-Bis(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan („Bisphenol A“), 2,2-Bis(3-chlor-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl) propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 2,4-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,  $\alpha,\alpha'$ -Bis(4-hydroxyphenyl)-o-diisopropylbenzol,  $\alpha,\alpha'$ -Bis(4-hydroxyphenyl)-m-diisopropylbenzol („Bisphenol M“),  $\alpha,\alpha'$ -Bis(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol und Indanbisphenol sowie gegebenenfalls deren Gemische.

30

Besonders bevorzugte Polycarbonate sind das Homopolycarbonat auf Basis von Bisphenol A, das Homopolycarbonat auf Basis von 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und die Copolycarbonate auf Basis der Monomere Bisphenol A und 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Bisphenole werden mit Kohlensäureverbindungen, insbesondere Phosgen, umgesetzt.

Polyestercarbonate werden durch Umsetzung der bereits genannten Bisphenole, mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure und gegebenenfalls Kohlensäure erhalten. Geeignete aromatische Dicarbonsäuren sind beispielsweise Orthophthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, 3,3'- oder 4,4'-Diphenyldicarbonsäure und Benzophenondicarbonsäuren. Bis zu 80 Mol. %, vorzugsweise etwa 20 bis 50 Mol. % der Carbonatgruppen in den Polycarbonaten können durch aromatische Dicarbonsäureester-Gruppen ersetzt sein.

Das mittlere Molekulargewicht  $\bar{M}_w$  der erfindungsgemäßen Polycarbonate kann in bekannter Weise durch Kettenabbrecher eingestellt werden. Die Kettenabbrecher können einzeln oder als Mischung verschiedener Kettenabbrecher eingesetzt werden.

Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Monophenole und Monocarbonsäuren. Geeignete Monophenole sind beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol, Cumylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol sowie langkettige Alkylphenole wie 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenol oder Monoalkylphenole bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten wie z.B. 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-Dimethylheptyl)phenol oder 4-(3,5-Dimethylheptyl)phenol. Geeignete Monocarbonsäuren sind beispielsweise Benzoesäure, Alkylbenzoesäuren und Halogenbenzoesäuren.

Bevorzugte Kettenabbrecher sind Phenol, p-tert.-Butylphenol, 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenol und Cumylphenol.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt bevorzugt zwischen 0,25 und 10 Mol. %, bezogen auf die Summe der jeweils eingesetzten Bisphenole.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern. Geeignete Verzweiger sind z.B. solche mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen oder solche mit drei oder mehr als drei Carbonsäuregruppen.

Geeignete Verzweiger sind beispielsweise Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri(4-hydroxyphenyl)hept-2-en, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri(4-hydroxyphenyl)heptan, 1,3,5-Tri(4-hydroxyphenyl)benzol, 1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl)ethan, Tri(4-hydroxyphenyl)phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)cyclohexyl]propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)phenol, 2,6-Bis(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)propan, Hexa-(4-(4-hydroxyphenylisopropyl)phenyl)terephthalsäureester, Tetra(4-hydroxyphenyl) methan, Tetra(4-(4-hydroxyphenylisopropyl)phenoxy)methan und 1,4-Bis(4',4''-dihydroxytriphenyl)methylbenzol sowie 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid, 3,3-Bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol, Trimesinsäuretrichlorid und  $\alpha, \alpha', \alpha''$ -Tris(4-hydroxyphenol)-1,3,5-triisopropylbenzol.

Bevorzugte Verzweiger sind 1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl) ethan, 3,3-Bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol und Isatinbiscresol.

Die Menge der gegebenenfalls einzusetzenden Verzweiger beträgt bevorzugt 0,05 Mol. % bis 2 Mol. %, bezogen auf Mole an eingesetzten Bisphenolen.

Die Verzweiger können zum Beispiel im Falle der Herstellung des Polycarbonats nach dem Phasengrenzflächenverfahren mit den Bisphenolen und den Kettenabbrechern in der wäßrig alkalischen Phase vorgelegt werden, oder in einem organischen Lösungsmittel gelöst zusammen mit den Kohlensäurederivaten zugegeben werden. Im Falle des Umesterungsverfahrens werden die Verzweiger bevorzugt zusammen mit den Dihydroxyaromaten oder Bisphenolen dosiert.

Zur Herstellung der Polycarbonate nach dem Phasengrenzflächenverfahren werden die Bisphenole in wäßriger alkalischer Phase, vorzugsweise Natronlauge, gelöst. Die gegebenenfalls zur Herstellung von Copolycarbonaten erforderlichen Kettenabbrecher werden in Mengen von 1,0 bis 20,0 Mol-% je Mol. Bisphenol, in der wässrigen alkalischen Phase gelöst oder zu dieser in einer inerten organischen Phase in Substanz zugegeben. Anschließend wird Phosgen in den die übrigen Reaktionsbestandteile enthaltenden Mischer eingeleitet und die Polymerisation durchgeführt. Nach der Reaktion wird die organisch, das Polycarbonat enthaltende Phase von der wäßrigen Phase getrennt, mehrmals gewaschen und das Polycarbonat anschließend isoliert.

Im Phasengrenzflächenverfahren verwendbare organische Lösungsmittel sind beispielsweise Dichlormethan, die verschiedenen Dichlorethane und Chlorpropanverbindungen, Chlorbenzol und Chlortoluol. Vorzugsweise werden Dichlormethan und Gemische aus Dichlormethan und Chlorbenzol eingesetzt.

Im Phasengrenzflächenverfahren kann die Reaktion durch Katalysatoren wie tertiäre Amine, N-Alkylpiperidine oder Oniumsalze beschleunigt werden. Bevorzugt werden Tributylamin, Triethylamin und N-Ethylpiperidin verwendet.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können ferner geeignete Additive wie Entformungsmittel, UV-Absorber, Stabilisatoren, Gleitmittel, Antistatika, Füllstoffe und/oder Verstärkungsstoffe, Antioxidantien, Pigmente, Farbmittel, und fein zerteilte Mineralien enthalten. Die Einarbeitung der Zusätze in das amorphe thermoplastische

Polymer erfolgt in bekannter Weise durch Vermischen von Polymergranulat mit den Zusätzen und anschließender Extrusion oder durch Vermischen der Lösungen des Polymers mit Lösungen der Additive und anschließende Verdampfung der Lösungsmittel in bekannter Weise. Der Anteil der Additive in der thermoplastischen Formmasse kann in weiten Grenzen variiert werden und richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften der Formmasse. Der Gesamtanteil der Additive in der Formmasse beträgt bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, noch bevorzugter 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Formmasse.

Beispiele für Entformungsmittel sind Calciumstearat, Zinkstearat, Glycerinmonostearat und Pentaerythrit-tetrastearat; bevorzugte Entformungsmittel sind Glycerinmonostearat und Pentaerythrit-tetrastearat.

Insbesondere bei Verwendung zur Herstellung von Formteilen für den Bausektor, wie Fenstern oder Platten, können den Formmassen UV-Absorber zugesetzt werden. Geeignete UV-Absorber sind solche Verbindungen, die aufgrund ihres Absorptionsvermögens unterhalb 400 nm in der Lage sind, Polycarbonat wirksam vor UV-Licht zu schützen und ein Molekulargewicht von mehr als 370, vorzugsweise von 500 und mehr aufweisen. Derartige UV-Absorber sind beispielsweise in der EP 0 500 496 A1 beschrieben.

Geeignete Stabilisatoren für amorphe thermoplastische Polymere sind beispielsweise Phosphine, Phosphite oder Silicium enthaltende Stabilisatoren sowie weitere in der EP 0 500 496 A1 beschriebene Verbindungen. Beispielhaft seien Triphenylphosphite, Diphenylalkylphosphite, Phenyldialkylphosphite, Tris(nonylphenyl)phosphit, Tetrakis(2,4-di-tert.-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit und Triphenylphosphit genannt.

Beispiele für Gleitmittel sind Kohlenwasserstoffe (z.B. Paraffinöle, Polyethylenwachse), Alkohole (z.B. Stearylalkohol), Carbonsäuren (z.B. Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure), Carbonsäureamide (z.B. Stearinsäureamid, Ethylendiamin-



bisstearylamid), Carbonsäureester (z.B. n-Butylstearat, Stearylstearat, Glycerinmonostearat, Glycerintristearat, Pentaerythrittristearat); bevorzugte Gleitmittel sind Carbonsäureamide und Carbonsäureester.

- 5 Beispiele für Antistatika sind kationaktive Verbindungen (z.B. quartäre Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfoniumsalze), anionaktive Verbindungen (z.B. Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylphosphate, Carboxylate in Form von Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen), nichtionogene Verbindungen (z.B. Polyethylenglykolester, Polyethylenglykoether, Fettsäureester, ethoxylierte Fettamine); bevorzugte Anti-  
10 statika sind nichtionogene Verbindungen.

Bevorzugte Füllstoffe sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titan-  
dioxid oder Wollastonit. Bevorzugte Verstärkungstoffe sind Glas- oder Kohlefasern.

- 15 Die erfindungsgemäßen Formmassen können hergestellt werden, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von etwa 200°C bis 330°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert.

- 20 Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen und zwar sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur.

- Gegenstand der Erfindung sind auch Formkörper, die mit den erfindungsgemäßen  
25 Formmassen hergestellt werden. Die Formmassen können zur Erzeugung von massiven Kunststoffplatten und sogenannten Hohlkörperplatten oder Stegplatten (Stegdoppelplatten) eingesetzt werden. Diese Formkörper werden durch Extrusion oder Coextrusion hergestellt. Die Platten umfassen auch solche, die auf einer Seite eine zusätzliche Deckschicht aufweisen, die beispielsweise besonders witterungsfest  
30 ausgebildet ist. Durch Spritzguß können Formteile erhalten werden wie Gehäuse aller Art für elektrische und mechanische Apparate, wie Haushaltsgeräte wie Saftpressen,

5 Kaffeemaschinen, Mixer, Büromaschinen sowie Formteile für den Fahrzeugbau. Die Formteile können wegen ihrer guten elektrischen Eigenschaften außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt werden. Die Formkörper können in bekannter Weise durch Extrusion oder Spritzguß hergestellt werden. Als Formkörper kommen ferner Folien in Betracht.

10 Die Formkörper können ferner unter Verwendung von Ausschußware (Rezyklat) der erfindungsgemäßen Formmassen hergestellt werden. Hierzu wird Ausschußware wie Gehäuse- oder Plattenabfälle, die aus der erfindungsgemäßen Formmasse hergestellt ist, in geeigneter Weise, beispielsweise durch Schreddern, zerkleinert und anschließend in bekannter Weise als solche oder unter Zumischung von nicht-rezyklierter Formmasse zu Formkörpern verarbeitet.

15 Im folgenden wird die Erfindung durch Ausführungs-beispiele weiter erläutert.

**Beispiele****a) Herstellung der Formmassen**

- 5 Die in Tabelle 1 angegebenen Polycarbonatformmassen wurden durch Extrudieren von aromatischem Polycarbonat Makrolon® 2808 natur der Bayer AG auf Basis von Bisphenol A mit einem mittleren Molekulargewicht ( $M_w$  nach GPC, geeicht auf PC) von 30.000 bei 300°C auf einem Zweiwellenextruder mit den angegebenen Mengen Additiven und anschließendes Granulieren hergestellt. Als Bariumsulfat wurde
- 10 Sachtoperse® HU-N Spezial der Sachtleben Chemie GmbH, 47184 Duisburg verwendet. Dieses wies eine mittlere Teilchengröße von 100 bis 150 nm (ein-compoundiert im Polycarbonat) auf. Die Teilchengröße wurde durch Ultrazentrifugation nach Langer, H. „Particle and particle size characterization“, Bd. 12, S.148, 1995 bestimmt. Als Entformungsmittel wurde Glycerinmonostearat (GMS) oder
- 15 Pentaerytrittetrastearat (PETS) verwendet. Als Polytetrafluorethylen wurde Hostaflon® (TF 2021) der Hoechst AG eingesetzt. Das Granulat wurde im Vakuumtrockenschrank bei 100 bis 120°C getrocknet.

**Tabelle 1****Zusammensetzung der Formmassen**

Bei- spiel	Polycarbonat Gew.-%	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> K Gew.-%	BaSO <sub>4</sub> Gew.-%	GMS Gew.-%	PETS Gew.-%	Saccharin Gew.-%	Hostaflon® TF 2021 Gew.-%
1	99,45	0,08	-	-	-	-	-
2	99,92	0,08	-	-	0,47	-	-
3	99,37	0,08	0,08	-	0,47	-	-
4	99,81	0,12	0,06	0,0003	-	0,0003	-
5	99,25	0,50	0,25	0,0012	-	0,0012	-
6	99,24	0,38	0,38	0,0019	-	0,0019	-
7	99,00	0,33	0,66	0,0034	-	0,0034	-
8	98,50	0,25	1,24	0,0062	-	0,0062	-
9	99,27	0,20	-	-	0,47	-	0,06
10	98,47	0,20	0,80	-	0,47	-	0,06

**b) Flammschutzverhalten**

Die in den Beispielen 1 bis 10 erhaltenen Granulate wurden mit einer Spritzgußmaschine bei einer Massetemperatur von 300°C zu Prüfstäben mit den Kantenlängen 127 x 12,7 mm und den in Tabelle 2 angegebenen Schichtdicken verspritzt. Die Prüfstäbe wurden dann einer Brennbarkeitsprüfung gemäß der Vorschrift UL-94 (Brennbarkeit fester Kunststoffproben, Underwriters Laboratories, Northbrook, Illinois, USA) unterworfen und den UL-94 Brennbarkeitsklassen V0, V1 und V2 beziehungsweise "nicht bestanden" zugeordnet. Für die in Beispiel 9 und 10 hergestellten Formmassen wurde ferner eine Stabprüfung nach der Vorschrift UL-94 5V (Brennbarkeit fester Proben) durchgeführt. Die Ergebnisse der Brennbarkeitsprüfungen für die Formmassen der Beispiele 1 bis 10 sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2Flammschutzverhalten

Beispiel	Schichtdicke	UL-94 Test	UL-94 5V - Stabprüfung	UL-94 VTM
1	3,2 mm	VO	-	-
	2,6 mm	VO	-	-
	2,4 mm	VO	-	-
2	3,2 mm	VO	-	-
	2,6 mm	V1	-	-
	2,4 mm	V2	-	-
3	3,2 mm	VO	-	-
	2,6 mm	VO	-	-
	2,4 mm	VO	-	-
4	0,25 mm	-	-	VTM O
5	2,4 mm	VO	-	-
6	2,4 mm	VO	-	-
6 (Rezyklat)	2,0 mm	VO	-	-
7	2,4 mm	VO	-	-
8	2,4 mm	VO	-	-
9	2,8 mm	-	nicht bestanden	-
	0,8 mm	VO	-	-
10	2,8 mm	-	bestanden	-
	2,4 mm	-	bestanden	-
	0,8 mm	V0	-	-
10 (Rezyklat)	0,8 mm	VO	-	-

Die Beispiele 1 bis 3 in Tabelle 2 zeigen, daß der Zusatz von nanoskaligem Bariumsulfat insbesondere in Gegenwart von Entformungsmitteln wie PETS bei einer Schichtdicke von 2,4 mm eine deutlich verbesserte Flammenschutzwirkung aufweist.

5

Die in Beispiel 4 unter Zusatz von Kaliumperfluorbutan-sulfonat und Bariumsulfat in Gegenwart von GMS als Entformungsmittel und Saccharin hergestellte Formmasse weist selbst nach Verarbeiten zu einer Folie mit einer Dicke von 0,25 mm ein ausgezeichnetes Flammschutzverhalten auf und wurde nach dem Beflammungstest  
10 UL-94 VTM (Brennbarkeit von Folien) in die Klasse VTM 0 eingestuft. Ein weiterer Vorteil der in Beispiel 4 hergestellten Folien ist ihre Transparenz.

Aus den Beispielen 5 bis 8 in Tabelle 2 geht ferner hervor, daß der Zusatz von nanoskaligem Bariumsulfat auch in Gegenwart von GMS als Entformungsmittel bei  
15 einer Schichtdicke von 2,4 mm eine hervorragende Flammenschutzwirkung aufweist und sämtlich mit V0 gemäß UL-94 eingestuft wurden.

Beispiele 5 und 6 zeigen, daß sich die Brandschutzwirkung von Kaliumperfluorbutansulfonat in Verbindung mit Bariumsulfat durch Zusatz von fluorierten Kohlenwasserstoffen wie Hostaflon® TF 2021 noch weiter verbessern läßt. Die Formmassen der Beispiele 5 und 6 werden selbst bei einer Schichtdicke von 0,8 mm in die  
20 UL-94 Brennbarkeitsklasse V0 eingestuft. Die Beispiele 5 und 6 zeigen ferner, daß sich durch Zusatz von nanoskaligem Bariumsulfat das Brandverhalten gemäß der 5V Stabprüfung verbessern läßt. Ferner bestehen die durch Schreddern und nochmaliges  
25 Verspritzen der Formmassen nach den Beispielen 6 und 10 hergestellten Rezyklate den UL-94 Test bei einer Dicke von 2,0 bzw. 0,8 mm mit der Prüfmotte VO (siehe Tabelle 2).

Die Kerbschlagzähigkeit der Formmasse aus Beispiel 10 nach ISO 180-4a bei  
30 Raumtemperatur lag sowohl vor als auch nach dem Rezyklieren bei 90 kJ/m².

**c) Transparenzverhalten**

Die Transparenz der nach den Beispielen 1 bis 3 hergestellten Formmassen wurde nach der Vorschrift ASTM D 1003 mit dem Gerät Haze-Gard Plus der Byk-Gardner GmbH, D-82538 Geretsried, Deutschland für eine Schichtdicke von 4 mm bestimmt. Die Ergebnisse des Transparenztest sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

**Tabelle 3****Transparenzverhalten**

Beispiel	Schichtdicke	Transmission nach ASTM D 1003
1	4 mm	92,8
2	4 mm	93,0
3	4 mm	90,6

Die Transparenztests zeigen, daß der Zusatz von nanoskaligem Bariumsulfat als flammenschutzverstärkendes Mittel in einer Menge von 0,08 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, keinen nennenswerten Einfluß auf die Transparenz der Formmassen hat. Die erfindungsgemäße Formmasse aus Beispiel 3 weist mit einer Transmission von 90,6 bei einer Schichtdicke von 4 mm ein ausgezeichnetes Transparenzverhalten auf.



Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmasse, die ein amorphes thermoplastisches Polymer und mindestens ein Flammenschutzmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Formmasse mindestens ein Erdalkalisulfat und/oder ein Oxid mit jeweils einer mittleren Teilchengrösse von bis zu 400 nm umfasst und dass das Flammenschutzmittel ganz oder teilweise fluorierte Sulfonsäuresalze der allgemeinen Formel (I)



worin

R ein geradkettiger oder verzweigter aliphatischer Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder ein aromatischer Rest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, die ganz oder teilweise halogeniert sein können,

15

M ein beliebiges Kation und

n eine der Valenz von M entsprechende Zahl ist,

20

sind.

2. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Erdalkalisulfat und/oder Oxid ausgewählt ist aus  $MgSO_4$ ,  $CaSO_4$ ,  $SrSO_4$ ,  $BaSO_4$ ,  $GeO_2$ ,  $PbO$ ,  $PbO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $Ce_2O_3$ ,  $SnO$ ,  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $La_2O_3$  und  $Fe_2O_3$ .

25

3. Formmasse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Erdalkalisulfat Bariumsulfat ist.

4. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Erdalkali-sulfat und/oder Oxid jeweils eine mittlere Teilchengrösse von bis zu 200 nm, insbesondere von etwa 5 bis 40 nm aufweist.
5. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Erdalkali-sulfat und/oder Oxid in einer Menge von 0,001 bis 5,0 Gew.%, insbesondere bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, zugegen ist.
6. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des eingesetzten Flammschutzmittels 0,001 bis 5,0 Gew.%, insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, beträgt.
7. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Formmasse zusätzlich mindestens einen fluorierten Kohlenwasserstoff wie Polytetrafluorethylen enthält.
8. Formmasse nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der fluorierten Kohlenwasserstoffe 0,001 bis 0,5 Gew.%, insbesondere 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, beträgt.
9. Verfahren zur Herstellung einer Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man Flammschutzmittel und Erdalkalisulfat und/oder Oxid sowie gegebenenfalls fluorierten Kohlenwasserstoff mit den flammwidrig auszurüstenden thermoplastischen Polymeren vermischt.
10. Formkörper, der unter Einsatz der thermoplastischen Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8 hergestellt wurde.
11. Formkörper nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass er erhältlich ist unter Verwendung eines Rezyklats der Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

12. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Formmasse durch Extrusion oder Spritzguss zu Formkörpern verarbeitet.
- 5 13. Verwendung eines Erdalkalisulfats und/oder eines Oxids mit jeweils einer mittleren Teilchengrösse von bis zu 400 nm in thermoplastischen Formmassen aus amorphen thermoplastischen Polymeren zur Erhöhung der flammhemmenden Wirkung von Flammenschutzmitteln.
- 10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Application No  
PCT/EP 00/01117

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08K13/02 //(C08K13/02,3:22,5:42),(C08K13/02,3:30,5:42)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199503 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1995-019421 XP002137102 & JP 06 306268 A (IDEMITSU PETROCHEM CO), 1 November 1994 (1994-11-01) abstract ---	1-13
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199145 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1991-329261 XP002137103 & JP 03 220253 A (LION CORP), 27 September 1991 (1991-09-27) abstract --- <div style="text-align: right;">-/--</div>	1-13
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*&amp;* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center;">8 May 2000</div>		Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center;">18/05/2000</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  <div style="text-align: center;">Siemens, T</div>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Application No  
PCT/EP 00/01117

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 531 861 A (BAYER AG)  17 March 1993 (1993-03-17)  cited in the application  claims 1-9</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter Application No

PCT/EP 00/01117

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 6306268	A	01-11-1994	NONE		
JP 3220253	A	27-09-1991	JP 1996656 C		08-12-1995
			JP 7021095 B		08-03-1995
EP 0531861	A	17-03-1993	DE 4130331 A		18-03-1993
			US 5356965 A		18-10-1994
			DE 59205223 D		14-03-1996
			JP 6179804 A		28-06-1994

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Inter Aktenzeichen

PCT/EP 00/01117

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K13/02 /// (C08K13/02, 3:22, 5:42), (C08K13/02, 3:30, 5:42)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 7 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199503 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1995-019421 XP002137102 &amp; JP 06 306268 A (IDEMITSU PETROCHEM CO), 1. November 1994 (1994-11-01) Zusammenfassung</p>	1-13
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199145 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1991-329261 XP002137103 &amp; JP 03 220253 A (LION CORP), 27. September 1991 (1991-09-27) Zusammenfassung</p>	1-13

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Mai 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/05/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siemens, T

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Info. des Aktenzeichens

PCT/EP 00/01117

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 531 861 A (BAYER AG)  17. März 1993 (1993-03-17)  in der Anmeldung erwähnt  Ansprüche 1-9</p> <p>-----</p>	1-13



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01117

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 6306268	A	01-11-1994	KEINE		
JP 3220253	A	27-09-1991	JP 1996656	C	08-12-1995
			JP 7021095	B	08-03-1995
EP 0531861	A	17-03-1993	DE 4130331	A	18-03-1993
			US 5356965	A	18-10-1994
			DE 59205223	D	14-03-1996
			JP 6179804	A	28-06-1994

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**